

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-258756  
 (43) Date of publication of application : 08. 10. 1993

(51) Int. Cl. H01M 8/02  
 C23C 14/20  
 C23F 4/00  
 H01M 8/10

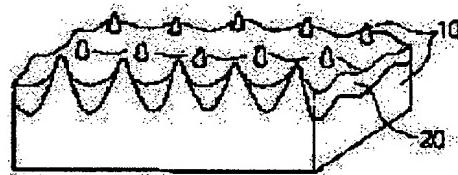
(21) Application number : 04-078780 (71) Applicant : HONDA MOTOR CO LTD  
 (22) Date of filing : 02. 03. 1992 (72) Inventor : KATO HIDEO  
 OKAMOTO TAKAFUMI  
 BABA ICHIRO

## (54) SURFACE TREATING METHOD FOR FUEL BATTERY ELECTROLYTE FILM

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a fuel battery electrolyte film having an enlarged field of reaction by sputtering of metal after surface roughening is carried out, thermal damage attributable to the surface treatment being able to be made small while entry of impurity is able to be prevented, highly precise control being able to be made of the composition of an alloy if the metal is such an alloy.

**CONSTITUTION:** The surface of a fuel battery ion conductive polymer 10 is subjected, by plasma etching, to surface roughening treatment, after which sputtering of metal is conducted to cause laminating of a metal layer 20 on the ion conductive polymer surface. In this way, the surface treatment of the ion conductive polymer is carried out.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

[decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

일본공개특허공보 평05-258756호(1993.10.08) 1부.

[첨부그림 1]

(10)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-258756

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl.\*

H 01 M 8/02  
C 23 C 14/20  
C 23 F 4/00  
H 01 M 8/10

類別記号

E 6062-4K  
7308-4K  
A 6414-4K  
6062-4K

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-78750

(22)出願日 平成4年(1992)3月2日

(71)出願人 000065528

本田技研工業株式会社

東京都練馬区南青山二丁目1番1号

(72)発明者 加藤 英男

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(73)発明者 国本 駿文

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(73)発明者 馬場 一郎

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会

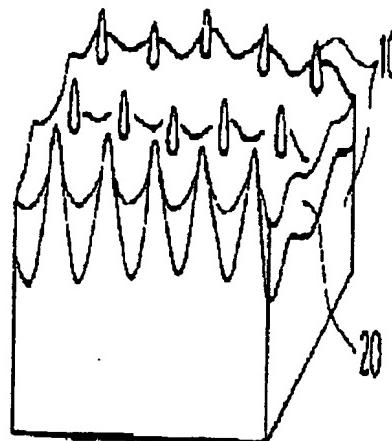
社本田技術研究所内

(74)代理人 弁理士 白井 道雄

(54)【発明の名称】 燃料電池用電解質膜の表面処理方法

【構成】 燃料電池用イオン導電性ポリマー表面にプラスマエッティングにより表面粗化処理を施したのち、金属蒸気を供給し、イオン導電性ポリマー表面に金属層を被覆させることにより、イオン導電性ポリマーの表面処理を行う。

【効果】 表面粗化したのち、金属をスパッタすることにより、反応場の拡大された燃料電池用電解質膜が得られる。また、処理による熱的ダメージが小さく、不純物混入を防止することができる。該金属が合金の場合には合金の組成抑制も格度よく行える。



## [첨부그림 2]

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質膜の表面に表面粗化処理を施したのち、表面粗化された電解質膜表面に金属をスパッタすることにより金属層を堆積させることを特徴とする燃料電池用電解質膜の表面処理方法。

【請求項2】 電解質膜がイオン導電性ポリマーである請求項1記載の燃料電池用電解質膜の表面処理方法。

【請求項3】 表面粗化処理がプラズマエッティングによる処理である請求項1または2記載の燃料電池用電解質膜の表面処理方法。

【請求項4】 金属が白金または白金を含有する合金である請求項1～3いずれか1項記載の燃料電池用電解質膜の表面処理方法。

【請求項5】 表面上に複数の凹部および凸部を有する電解質膜上に金属層が堆積することを特徴とする積層体。

【請求項6】 金属層が電解質膜表面に密着して堆積した請求項5記載の積層体。

### 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池用の電解質膜の表面処理方法および表面に凹凸のある電解質膜上に金属層が堆積した積層体に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、一般に電解質膜とその両側に設けられたアノードおよびカソードからなる単位電池を、セバレータを介して積層してなる。各電解質膜上で燃料ガスと酸化剤ガスとの酸化還元反応が起こるようするために、各セバレータには各ガスの流通路構造が形成されている。

【0003】 反応ガスは、燃料ガスと酸化剤ガスからなり、セバレータのアノード側流路溝には燃料ガスが供給され、一方カソード側のセバレータの流路溝には酸化剤ガスが供給される。このような反応ガスの供給の結果、電気化学的反応の進行とともに電子が発生し、この電子を外部回路から取り出すことにより、電気エネルギーを発生する。

【0004】 このような燃料電池として、電解質膜をイオン交換膜などのイオン導電性ポリマーにより形成し、その上に電極触媒層を形成してなるもののが考えられる。この場合、電極触媒層は、スプレー法、塗布法、ホットプレス法、メッキ法などにより形成される。また、プラズマエッティングにより表面処理したのち、無電解メッキを行う方法、電解質膜にイオンを直接注入する方法などが提案されている。

【0005】 しかしながら、電解質膜に表面粗化処理なしに、直射、ホットプレス、メッキなどで電極触媒層を形成した場合、表面が平滑なので酸化還元などの反応堆積面積が小さい。これを改良するために、表面をプラズマエッティングしたのち、無電解メッキする方法も提案されているが、エッティングからメッキに移る過程で表面に異物が付着する恐れがある。

【0006】 また、イオン注入の方法では、Ptイオンなどの質量の大きなイオンを電解質膜に衝突させるために電解質膜に与える熱的な被害が大きく、冷却が必要とする。また、この方法で2種以上のイオンを注入しても、合金化するかどうか疑問である。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような従来の技術を背景になされたものであり、電解質膜の表面粗化により反応堆積の拡大を可能にし、不純物の混入が防止され、また熱的なダメージがなく、Pt合金などの合金の組成制御が可能である表面処理方法および表面に複数の凹凸がある電解質膜上に金属層の堆積した積層体を提供するものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、電解質膜の表面に表面粗化処理を施したのち、表面粗化された電解質膜表面に金属をスパッタすることにより金属層を堆積させることを特徴とする燃料電池用電解質膜の表面処理方法、および表面に複数の凹部および凸部を有する電解質膜上に金属層が堆積したことを特徴とする積層体を提供するものである。

【0009】 本発明において、電解質膜としては、イオン導電性ポリマーを用いると効果的である。このイオン導電性ポリマーとしては、ポリバーフルオロスルfonyl酸（例えば、ナフィオン117（デュポン社製、総イオン交換量））などが好ましい。また、電解質膜の膜厚は、およそ0.5～2.0μm程度である。

【0010】 本発明において、表面粗化の方法としては、プラズマエッティング、サンドブラストなどの方法が挙げられるが、好ましくはプラズマエッティングである。

【0011】 前記プラズマエッティングは、例えば低圧のガスの導通気下において、電極間に直流あるいは交流を印加して、持続する放電に電解質膜をさらし、放電により生成した電子、イオンなどの活性粒子で表面を連続的に処理することにより行えばよい。

【0012】 前記プラズマエッティング処理装置内のガス圧力は $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$  Torr、好ましくは $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$  Torrである。処理装置内の導通気としては、アルゴン、チッ素、酸素などの無機ガス、およびこれらとの混合ガスなどが挙げられる。また、印加電圧は、0.1～1kVが好ましい。また、処理時間については、3～90分が好ましい。なお、印加電圧および処理時間については、印加電圧が大きくなるほど被処理物（電解質膜）の表面が粗くなり、また処理時間が長くなるほど表面が粗くなる傾向を示す。このようなアルゴンイオン、チッ素イオンなどを用いるプラズマエッティングは、前述した公知のイオン注入に比べ、熱的ダメージが小さく、冷却の必要がなく、好ましい粗化方法である。

### [첨부그림 3]

【0013】このようにして、表面を粗化したのち、処理後の表面に金属をスパッタし、金属を堆積させる。このスパッタする金属としては、白金または白金を含有する合金が好ましい。白金と合金にする金属としては、パラジウム、ルビジウム、ルテニウム、チタン、クロム、コバルトなどが挙げられる。

【0014】前記スパッタ処理の方法としては、あらかじめ金属（例えば、白金あるいは白金と合金にされる金属の二元あるいは多元金属）製のターゲットを製造しておき、これを用いて常法により金属層を形成する方法、材質の異なる2枚のターゲット（例えば、一方は白金、他方はパラジウム、ルビジウム、ルテニウム、チタン、クロム、コバルトなど）を相対させて配置し、各ターゲットにそれぞれ異なる電圧を印加してスパッタすることにより、電解質膜表面に所定の組成比の合金層を形成する、いわゆる対向ターゲット式合金スパッタ法などが挙げられる。

【0015】対向ターゲット式合金スパッタ法を用いることにより、あらかじめ合金製のターゲットを製造しておく必要がなく、直接、合金のスパッタ層を製造することができる。なお、組成比については、材質の異なる2枚のターゲットに印加する電圧をそれぞれ個別に増減させ、調整することにより、所望のものとすることができ、格度のよい組成割合が可能であり、触媒活性の高い合金層が形成できる。例えば、白金とチタンからPt : 3 Ti の合金の層を得ようとする場合、白金のターゲットとTiのターゲットとに印加する電圧の比を約7 : 1程度とすればよい。

【0016】このようなスパッタ層の付着量は、0.04~2.0mg/cm<sup>2</sup>程度とするのが普通である。

【0017】なお、本発明において、エッチング液中にスパッタ装置を用いれば、エッティングヒューズが同一装置で行え、真空のまま接着してエッティングからスパッタの操作に移行でき、不純物の退入が防止できる。

【0018】また、アルゴンイオン、チッキオイオンなどを用いるラズマエッティングは、前述のイオン注入に較べ熱的ダメージが小さく、対向ターゲット式スパッタ装置によるスパッタリングはスパッタリング時に電解質膜にラズマが照射する所以ないので、熱的ダメージがほとんどなく、両工程を通じて冷却の必要がない。

【0019】このようにして表面粗化され、金属をスパッタされることにより、複数の凹凸および凸部を有する電解質膜上に金属層が堆積した膜層体が得られる。ここにおいて、金属層は、電解質膜の表面に密着して堆積している。これは、表面粗化がなされ、微細な凹凸が表面に形成しているため、電解質膜と金属の接着力が向上するためである。

【0020】

【作用】図1にラズマエッティングにより表面粗化された電解質膜の拡大模式斜視図を、さらにこの膜に金属を

スパッタし堆積させた本発明の膜層体の拡大模式斜視図を図2に示した。ここにおいて、10は電解質膜、20は金属である。

【0021】このように、ラズマエッティングすることにより、表面に複数の凹凸が形成され、それにより表面積が増大し、そこに白金などの触媒が堆積し、凹部に入りこみ、酸素還元の反応場が有効に拡大する。反応場とは、電解質膜の白金などの金属触媒とガスの三相界面のことであり、電解質膜の凹凸のヒダの奥まで金属が入りこむことによって、はじめて反応場が拡大したことになるのである。

【0022】このような様子を図3に示す。図3は、図2の断面図である。電解質膜の表面は、僅かに酸素還元性があるので、表面積30はすべて反応場となり、これが拡大していることが分かる。カソードの場合なら、ここで(1/2)O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>Oの反応が起こる。

【0023】このように、表面粗化、金属スパッタにより、反応場が拡大された、すなわち、外形面積に対し、実効面積の拡大した膜層体が得られるのである。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、本実施例に拘束されるものではない。

【0025】実施例1

ナフィオン117（デュポン社製）の10cm×10cmのフィルム（厚さ1.75μm）に対して、スパッタ装置により投入電力20Wにて、30分間Arラズマエッティング処理を施した。その後、対向ターゲット式合金スパッタ法により、一方のターゲットをPt、他方のターゲットをTiとしてPt : 3 Ti粒子が堆積されるように印加電圧を調節し、0.2mg/cm<sup>2</sup>の厚さになるとまでスパッタ処理を施し、イオン交換膜型燃料電池用のカソード電極膜層を得た。

【0026】このようにして得られた電極膜層においては、反応場が拡大し、カソードの酸素還元反応をすみやかに進めることが可能となり、これによってカソードでの電圧損失（カソード過電圧）を低減させることにより燃料電池電極性能の向上を図ることができる。この電極膜層を用いた燃料電池の電流と電圧の関係を図4に示す。

比較例1

ラズマエッティング処理をしない以外は、実施例1と同様にして電極膜層を得た。この電極膜層を用いた燃料電池の電流と電圧の関係を図4に示す。

【0027】

【発明の効果】本発明の方法によれば、電解質膜の表面を粗化して、さらに金属を堆積させることにより、反応場の拡大された、すなわち外形面積に対し、実効面積の拡大した電解質膜金属膜層を得ることができる。ま

[첨부그림 4]

た。本発明の方法は、熱的ダメージが小さく、表面粗化をプラズマエッチングで行い、同一装置でスパッタを行えば、不純物の混入も防ぐことができる。また、対向ターゲット式合金スパッタ法を用いれば、合金の組成制御が精度よく行えるので、触媒活性の高い合金相を形成することができる。

【図1】 プラズマエッチングにより表面粗化された電解質膜表面構造観察図である。

【図2】 表面粗化された電解質膜に金属が堆積した本発明の試験体の拡大模式斜視図である。

【図3】 図2の断面図である。

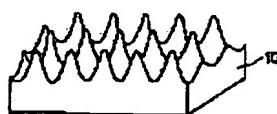
【図4】 実施例1および比較例1で得られた電極触媒層を用いた燃料電池の電流と電圧の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

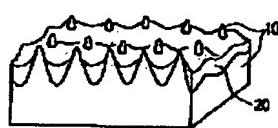
1 O 電解質膜

2 O 金属

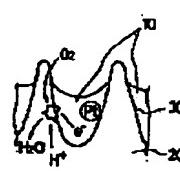
【図1】



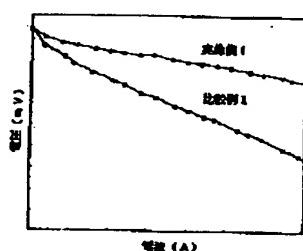
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.